

(8)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03139557 A**

(43) Date of publication of application: **13 . 06 . 91**

(51) Int. Cl.

C08L 67/02
C08K 5/06
/(C08L 67/02 , C08L 71:02)

(21) Application number: **01277398**

(71) Applicant: **DU PONT TORAY CO LTD**

(22) Date of filing: **25 . 10 . 89**

(72) Inventor: **AKIBA KAZUTERU**
ISHII HIROMITSU
YAMAMOTO YOSHIYUKI

(54) **POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the title compsn. exhibiting excellent sliding properties and having good mechanical properties by compounding a polyester elastomer with a specific poly(alkylene oxide) glycol monoalkyl ether.

CONSTITUTION: A polyester elastomer compsn. which exhibits excellent sliding properties and having good mechanical properties is prepd. by compounding: 100 pts.wt. polyester elastomer which mainly comprises an arom. dicarboxylic acid and an ester-forming deriv. thereof, an aliph. diol and an ester-forming deriv. thereof, and a poly(alkylene oxide) glycol having a number average mol.wt. of 500-6000, and of which the poly(alkylene oxide) glycol accounts for 10-80wt.%, and 0.1-20 pts.wt. compd. of the formula (wherein R is alkyl; R' is 1-6C alkylene; and (n) is 1-1000).



COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-139557

⑤ Int. Cl.⁹
 C 08 L 67/02
 C 08 K 5/06
 //(C 08 L 67/02
 71:02)

識別記号 庁内整理番号
 LPF 8933-4J
 KJV 7167-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステルエラストマ組成物

⑯ 特 願 平1-277398

⑰ 出 願 平1(1989)10月25日

⑱ 発 明 者 秋 葉 和 輝 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
 ⑱ 発 明 者 石 井 博 光 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
 ⑱ 発 明 者 山 本 善 行 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
 ⑲ 出 願 人 東レ・デュポン株式会社 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 公博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステルエラストマ組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、(b) 脂肪族ジオールおよびそのエステル形成性誘導体および、(c) 数平均分子量500~8000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの三者を主たる構成成分とし、(c)成分が全共重合体中10~80重量%をしめるポリエステルエラストマ100重量部に対し、下記一般式(I)で表わされる化合物を0.1~20重量部を含有してなるポリエステルエラストマ組成物。



(上記(I)式において、Rはアルキル基、R'は炭素数1~6のアルキレン基を、nは1~100の整数を示す。)

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は弾動性及び機械的性質が優れたポリエステルエラストマ組成物に関する。

〈従来の技術〉

主としてポリブチレンテレフタレートとハードセグメントとしポリ(アルキレンオキシド)グリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合体はゴム状弾性を有するポリエステルエラストマとして、電気・電子部品、自動車部品、繊維、フィルムなどに用途を拡大しつつある。一方、工業用用途、特にギア、カム、ローラなどの機械機構部品においては、弾動性が不十分でエラストマの使用が制限されている。

従来、ポリエステルエラストマに弾動性を付与する方法としては、弾動性改良材を添加する方法が知られている。特に特開昭61-195154号にはシリコンオイルを、また特開昭58-129048号には無塵微粉末を弾動性改良材として添加することが提案されている。

〈発明が解決しようとする課題〉

前記、特開昭61-195154号においては

シリコンオイルを大量に添加すると、ポリエステルエラストマとシリコンの相溶性が悪いため成形品の表面が層状剥離を起こし、したがって添加量を多くできないため弾動性も満足のゆくものではなかった。また、特開昭58-129048号に示されるタルク等の無機微粉を添加する方法では、ポリエステルエラストマの機械的性質を損なうため満足し得ない状況である。

よって本発明の目的は、破断応力や破断伸びに代表される機械的性質に優れ、しかも成形品の外観に優れた弾動性の良いポリエステルエラストマ組成物を提供することである。

〈問題を解決するための手段〉

本発明者らは、ポリエステルエラストマの弾動性における問題点を解決すべく鋭意検討した結果、(I)式に示す化合物を使用することによって、機械的性質及び弾動性が著しく改善されることを見いだし本発明に到達した。

すなわち本発明は、(a)芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、(b)脂肪族

ジオールおよびそのエステル形成性誘導体および、(c)数平均分子量500~8000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの三者を主たる構成成分とし、(c)成分が全共重合体中10~80重量%をしめるポリエステルエラストマ10.0重量部に対し、下記一般式(I)で表わされる化合物を0.1~20重量部を含有してなるポリエステルエラストマ組成物を提供するものである。



(上記(I)式において、Rはアルキル基、R'は炭素数1~8のアルキレン基を、nは1~100の整数を示す。)

本発明で使用するポリエステルエラストマとは、

(a)芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、(b)脂肪族ジオールおよびそのエステル形成性誘導体および、(c)数平均分子量が500~3000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールを主たる構成成分とし、(c)成分が全共重合体中15~75重量%をしめるポリエーテルエステルブロック共重合体である。このポリ

エーテルエステルブロック共重合体のうち短鎖エステルハードセグメントを構成するポリエステルは、好ましくは(a)テレフタル酸および/またはジメチルテレフタレート、(b)1,4-ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレートであるが、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,8-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、シユウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマ酸など、およびこれらのエステル形成性誘導体、のようなテレフタル酸以外のジカルボン酸成分、また分子量300以下のジオール、たとえばエチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、およびこれらのエステル形成性誘導体、1,1-シクロヘキサジメタノール、

1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環式ジオール、およびこれらのエステル形成性誘導体、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサンなど、およびこれらのエステル形成性誘導体、のような1,4-ブタンジオール以外のジオール成分が酸成分の30モル%以内の範囲で共重合されたポリエステルエラストマも使用可能である。

前記本発明のポリエステルエラストマであるポリエーテルエステルブロック共重合体のうちソフトセグメントを構成する(c)成分のポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(アトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレン

オキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。これらの中で成形体としての機械的強度、成形加工性から特にポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体が優れている。(C)成分のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は、その化学構造やポリエステルハードセグメントの種類や共重合比によっても最適範囲が異なるが、500~8000、より好ましくは850~4000である。数平均分子量が小さすぎると耐熱性や成形加工性が劣り、逆に大きすぎると重合時ポリマが巨大な相分離により乳濁し、透明性のないものしか与えないので好ましくない。また(C)成分のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの共重合量は前記した理由により、10~80重量%、好ましくは15~75重量%の範囲で含まれていることが必要である。特に1

は炭素数1~8のアルキレン基を意味し、好ましい具体例としてはエチレン、プロピレンが挙げられる。炭素数8以上のアルキレン基では、Rの場合と同様にポリエステルエラストマとの相溶性が悪く成形品が層状剥離状態となるため好ましくない。nは1~100の整数を示す。nが100以上の場合も、ポリエステルエラストマとの相溶性が悪くなり、成形品が層状剥離状態となるため好ましくない。))

上記一般式(I)で表わされる化合物の添加量はポリエステルエラストマ100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部であり、0.1重量部以下では増粘性が充分でなく、10重量部以上ではポリエステルエラストマの機械的性質が損なわれるため好ましくない。

本発明組成物の耐熱性、特に熱変色性は安定剤の添加により向上する。これらの安定剤としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸誘導体、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルベン

0重量%以下では柔軟性やゴム状弾性が不足し、80重量%以上では、結晶性が低く成形性が悪くなり使用することができない。

前記各成分からなる本発明のポリエステルエラストマは公知の方法で製造することができる。またポリエステルエラストマの製造過程で多官能カルボン酸成分、ポリオキシ酸成分、多官能ヒドロキン成分などを各々3モル%以下の範囲で共重合させることができる。これらは重合時間の短や、押出成形等に必要の高粘度ポリマを得るために有用に作用する。

本発明で使用する下記一般式(I)で表される化合物において、



(Rは炭素数1~50のアルキル基を表わし、好ましくは炭素数8~30のアルキル基であり、特に好ましい具体例としてはドデシル基、ステアリル基が挙げられる。炭素数50以上のアルキル基はポリエステルエラストマとの相溶性が悪く、成形品が層状剥離状態となり好ましくない。またR

タエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールAジホスファイトなどのリン化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステルなどのイオウを含む化合物、スズマレート、ジブチルスズモノオキシドなどのスズ系化合物を用いることができる。

これらの安定剤の添加量は、ポリエステルエラストマ100重量部に対し0.1~2重量部であることが好ましい。

また本発明組成物の成形性向上のため、ステアリン酸塩(カルシウム、バリウム、アルミニウム)、シリコーンオイル、モンタン酸ワックス(エステル、ハーフエステル、塩)、ステアリン酸エステル、エチレンビスステアリアルアミドなどの滑剤を添加することができ、これらの添加量は通常ポリエステルエラストマ100重量部に対し、0.05~5.0重量部の範囲が好ましい。

その他本発明組成物に対し、染料、顔料、無機

補強材、可塑剤、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、発泡剤、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などの増粘剤など公知の添加剤を加えることができる。

本発明組成物は通常公知の方法で製造される。たとえば、ポリエステルエラストマ、上記一般式(1)で表わされる化合物、及びその他の必要な添加剤をエクストルーダあるいはニーダー中で熔融混合する方法、あるいは粒子状物同士を均一に機械的に混合した後、直接射出成形機で混合と同時に成形する方法などが挙げられる。またこの際の添加順序も任意でよい。

本発明組成物は引続き、射出成形、押出成形、圧縮成形などにより成形品とされるが、これらの成形品は撓動性および機械的性質に優れているほか、表面外観良好であるので機械部品、自動車部品として有用である。

＜実施例＞

以下に実施例により本発明の効果を説明する。なお実施例中の%及び部はすべて重量基準である。

表 1

	ポリ(テトラメチレン オキシド)グリコール 共重合量(wt%)	相対粘度
A-1	20	1.81
A-2	40	2.02

実施例 1～8

参考例で得られたポリエステルエラストマ A-2 に、(I) 式で表される化合物の (A)、(B)、(C) および (D) を表 2 に示す割合で V-ブレンダーで混合し、45mmφのスクリーを有する二軸押出機を用いて 250℃で熔融混練しベレット化した。このベレットを 100℃で 5 時間真空乾燥後、250℃の成形温度、60℃の金型温度で、3mm厚みのスラスト摩耗試験片と JIS 2 号引張ダンベル試験片を射出成形した。

また相対粘度とは、 α -クロルフェノールを溶媒とし 0.5% のポリマ溶液を 25℃で測定した値である。

参考例

ポリエステルエラストマの重合

テレフタル酸 45、3 部、数平均分子量 1400 のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール 20、0 部および 1,4-ブタンジオール 49、0 部をチタンテトラブトキシド 0.01 部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、180～225℃に 3 時間加熱してエステル化反応をおこなった。次いで 245℃に昇温し、50 分をかけて系内の圧力を 0.2 mmHg の減圧とし、その条件下で 2 時間 35 分重合せしめた。得られたポリマを水中にスランド状で吐出し、カップリングを行なってベレットとした。このポリマを A-1 とする。同様に重合を行なって、表 1 に示す組成の A-2 を調製した。

ASTM D-838 に従って引張物性テストを、また 1cm² の S45C の鉄を相手材とし、スラスト摩耗試験機を用いて 1.0kg の荷重下 1hr 潤動させて摩耗した量を評価した。また、成形品の表面における層状剝離の有無も観察し、結果を表 2 に示した。

使用した化合物 (A)、(B)、(C)、(D) 一般式 $RO(R'O).OH$

において、

(A) は

R がステアリル基、R' がエチレン基、n = 7 の化合物、

(B) は

R がステアリル基、R' がエチレン基、n = 20 の化合物、

(C) は

R がステアリル基、R' がプロピレン基、n = 10 の化合物

(D) は

R がドデシル基、R' がプロピレン基、n = 10

の化合物
である。

比較例 1 ~ 3

(I) 式で表される化合物を添加していない参考例 A-2 のポリマ、および A-2 のポリマに公知の無機微粉末であるタルクあるいは 100 センチストークスの粘度を持つポリジメチルシロキサン系のシコーンオイルを実施例 1 ~ 8 と同様の方法で溶融混練して得られたポリマ配合物を、実施例と同様に摩耗試験片及び引っ張り試験片を射出成形した。それらの試験片について実施例と同様に評価した。

実施例及び比較例の引っ張り物性、スラスト摩耗試験の摩耗量、成形品の層状剥離の有無を表 2 に示す。

表 2

	摺動性 改良剤	添加量 (部)	引張物性		摩耗量 mg/cm ² ·hr	成形品の 層状剥離 有・無
			引張強度 (MPa)	破断伸び (%)		
実施例						
1	(A)	1	34	600	0.9	無
2	"	5	31	640	0.3	"
3	(B)	1	34	610	0.7	"
4	"	5	31	660	0.2	"
5	(C)	1	34	610	0.7	"
6	"	5	31	660	0.2	"
7	(D)	1	34	520	0.8	"
8	"	5	31	580	0.2	"
比較例						
1	なし	—	35	520	7.1	"
2	タルク	1	28	430	6.1	"
3	シコーン油	1	27	410	0.2	有

表 2 の結果から、本発明組成物が少割合の (I) 式で表される化合物の添加で著しい摺動性の向上がみられ、しかも機械的性質のバランスが優れていることが明白である。

実施例 9、比較例 4

参考例で得られたポリエステルエラストマ A-

1 および A-1 に、実施例 1 で使用した摺動性改良剤 (A) 1 部を実施例 1 と同様の方法で配合し、摩耗量の評価と引張試験を行なった。結果を表 3 に示す。

表 3

	摺動性 改良剤	添加量 (部)	引張物性		摩耗量 mg/cm ² ·h	成形品の 層状剥離 有・無
			引張強度 (MPa)	破断伸び (%)		
実施例 9	(A)	1	400	340	0.1	無
比較例 4	なし	—	410	350	3.8	有

表 3 より A-2 のポリエステルエラストマより硬度の高い A-1 のポリエステルエラストマにおいてもポリ(エチレンオキシド)グリコールモノステアリルエーテルを配合することによって十分な摺動性が得られており、ソフトセグメントのポリ(アルキレンオキシド)グリコールの共重合量

によらず当該ポリエステルエラストマの摺動性が大幅に改良されることが明白である。

<発明の効果>

本発明はポリエステルエラストマに特定のポリ(アルキレンオキシド)グリコールモノアルキルエーテルを配合することにより優れた摺動性を示し、良好な機械的性質を持つポリエステルエラストマを提供することにより、これにより摺動性の要求される工業用用途を中心にますますポリエステルエラストマが拡大されることが予想される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成9年(1997)5月13日

【公開番号】特開平3-139557
 【公開日】平成3年(1991)6月13日
 【年通号数】公開特許公報3-1396
 【出願番号】特願平1-277398

【国際特許分類第6版】

C08L 67/02 LPF
 C08K 5/06 KJV
 //(C08L 67/02
 71:02)

【FI】

C08L 67/02 LPF 8933-4J
 C08K 5/06 KJV 9167-4J

手続補正書(四角)

平成 8. 7. - 8
 年 月 日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第277398号
 2. 発明の名称 ポリエステルエラストマー組成物
 3. 補正をする者
 事件との関係 特許出願人
 住 所 東京都中央区日本橋本町1丁目5番8号
 名 称 東レ・デュポン株式会社
 代表取締役社長 吉田 孝
 4. 代 理 人
 住 所 千葉県浦安市美浜1丁目5番1号
 東レ株式会社知的財産部内
 氏 名 (09726) 弁護士 吉川 幹雄

5. 補正命令の日付 目録

6. 補正により増加する請求項の数 0

6. 補正の対象

明細書中「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の各欄

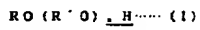
7. 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書の第2頁11行目の「ローラ」を「ローラー」と補正する。
- (3) 明細書の第4頁7行目の「を含有してなる」を「含有せしめてなる」と補正する。
- (4) 明細書の第4頁9行目の「RO(R' O)。OH」を「RO(R' O)。H」と補正する。
- (5) 明細書の第6頁19行目の「15~75重量%」を「10~80重量%」と補正する。
- (6) 明細書の第8頁1行目の「重量%以下では」を「重量%未満では」と補正する。
- (7) 明細書の第8頁2行目の「80重量%以上では、」を「80重量%を超え」と補正する。
- (8) 明細書の第8頁14行目の「RO(R' O)。OH」を「RO(R' O)。H」と補正する。
- (9) 明細書の第9頁13行目の「0.1重量%以下では」を「0.1重量%未満では」と補正する。
- (10) 明細書の第9頁14行目の「10重量%以上では、」を「20重量%を超え」と補正する。

方式
 新 正

特許請求の範囲

(a) 芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、(b) 脂肪族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体および、(c) 数平均分子重500～6000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールの三者を主たる構成成分とし、
前記(c)成分が全共重合体中10～80重量%を占めるポリエステルエラストマ100重量部に対し、下記一般式(1)で表わされる化合物を0.1～20重量部含有せしめなるポリエステルエラストマ組成物。



(上記(1)式において、Rはアルキル基、R'は炭素数1～6のアルキレン基を、nは1～100の整数を示す。)